

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①⑫ Patentschrift
①⑩ DE 197 37 397 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
D 06 N 1/00
D 06 N 7/00
H 01 B 1/20
B 32 B 7/02

②① Aktenzeichen: 197 37 397.6-26
②② Anmeldetag: 27. 8. 97
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 1. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
DLW AG, 74321 Bietigheim-Bissingen, DE

⑦④ Vertreter:
Müller-Boré & Partner, 81671 München

⑦② Erfinder:
Burmeister, Guido, Dipl.-Ing., 27793 Wildeshausen,
DE; Brumm, Karen, Dr., 27751 Delmenhorst, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 34 16 573 C2
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,
1976, 4. Aufl., Bd. 12, S. 23-25;

⑤④ Leitfähiger Linoleum-Bodenbelag

⑤⑦ Elektrisch leitfähiger Bodenbelag auf Linoleumbasis
mit einem Gehalt an einem die leitfähigen und antistati-
schen Eigenschaften des Belags verbessernden Zusatz,
wobei der Belag als Zusatz mindestens eine kationenakti-
ve Verbindung mit einem quartären Stickstoffatom, ins-
besondere ein Derivat des Imidazols, Imidazolins oder
Morpholins enthält, wobei der Belag zusätzlich zu den üb-
lichen Verarbeitungshilfsmitteln und Zusätzen Kieselerde,
insbesondere Kieselgur, enthält.

DE 197 37 397 C 1

DE 197 37 397 C 1

Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen Bodenbelag auf Linoleumbasis (im folgenden auch als Linoleum-Bodenbelag bezeichnet). Durch Zusatz mindestens eines Derivats des Imidazols, Imidazolins, Benzimidazols oder Morpholins, insbesondere mindestens einer kationenaktiven Verbindung mit einem quartären Stickstoffatom mindestens eines Derivats des Imidazols, Imidazolins oder Benzimidazols wird der Linoleum-Bodenbelag elektrisch leitfähig gemacht bzw. antistatisch ausgerüstet.

Die Herstellung von Linoleum ist seit langem bekannt und geschieht in der Weise, daß man zunächst alle Komponenten wie Linoleumzement, mindestens einem Füllstoff und mindestens einem Farbmittel in einem Mischwerk, z. B. einem Knet- oder Walzwerk, zu einer möglichst homogenen Grundmasse vermischt. Als Füllstoff werden üblicherweise Holzmehl, Korkmehl, Kreide, Kaolin, Schwerspat und dergleichen verwendet. Die Mischmasse enthält üblicherweise mindestens ein Farbmittel wie ein Pigment, z. B. Titandioxid, Eisenoxid, Zinkoxid oder andere übliche Farbmittel auf Basis von anorganischen und organischen Farbstoffen. Eine typische Linoleumzusammensetzung enthält, bezogen auf das Gewicht der Nutzschicht, ca. 40 Gew.-% Bindemittel, ca. 30 Gew.-% organische Füllstoffe, ca. 20 Gew.-% anorganische mineralische Füllstoffe und ca. 10 Gew.-% Farbmittel. Ferner können in der Mischmasse übliche Additive wie Verarbeitungshilfsmittel, Anti-Oxidantien, UV-Stabilisatoren, Gleitmittel und Radikalstarter oder auch Sikkative enthalten sein, die in Abhängigkeit des Bindemittels ausgewählt werden.

Zur Herstellung eines einfarbigen Linoleumbelages wird die so erhaltene Mischmasse einem Walzwerk zugeführt und unter Druck und bei einer Temperatur von üblicherweise 10 bis 150°C (abhängig von der Rezeptur und der Verfahrenstechnik) auf ein Trägermaterial gepreßt. Als Trägermaterial kann ein Material auf der Basis natürlicher und/oder synthetischer Gewebe oder Gewirke sowie textiler Werkstoffe eingesetzt werden. Beispielsweise können Jutegewebe, Mischgewebe aus natürlichen Fasern wie Baumwolle, Zellwolle und dergleichen eingesetzt werden.

Beim Pressen der Mischmasse auf das Trägermaterial wird das Walzwerk so eingestellt, daß Bodenbelagsbahnen in Dicken von etwa 2 bis 6 mm, insbesondere 2 bis 4 mm, hergestellt werden.

Die Mischmasse kann, wie zuvor beschrieben, direkt auf den Träger aufgepreßt werden, was zu einschichtigen Belägen führt. Die Mischmasse kann jedoch auch einem Walzwerk zugeführt werden, ohne daß ein Trägergewebe mitläuft. Die nach Verlassen des Walzwerks erhaltene trägerlose Linoleumbahn, das sogenannte Fell, kann dann mittels eines Kalanders oder Pressen auf einen einschichtigen Linoleumbelag gepreßt werden. Man spricht in diesem Fall von mehrschichtigen (hier: zweischichtigen) Belägen. Die Rezepturzusammensetzung beider Schichten ist im wesentlichen gleich, lediglich die Pigmentzusammensetzung kann variieren.

Soll ein farbig gemusterter Bodenbelag hergestellt werden, werden verschiedenfarbige, granuliert Mischmassen bzw. Grundmassen vermischt und anschließend einem Walzwerk zugeführt und dann verpreßt.

Da die so erhaltenen Linoleum-Bodenbelagsbahnen noch keine ausreichende Zug- und Druckfestigkeit aufweisen, werden diese in dem nachfolgenden Reifeprozess in Reifekamern bei einer Temperatur von etwa 40 bis 100°C, üblicherweise 60 bis 80°C, während eines Zeitraumes von einigen Tagen bis zu mehreren Wochen getrocknet, wobei das Bindemittel weitervernetzt und dem Material die gewünschte Zug- und Druckfestigkeit gibt.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Linoleumherstellung sei auf Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 12, S. 24 und 25, verwiesen.

Ein Nachteil des bisher bekannten Linoleums besteht darin, daß es wegen seiner relativ hohen Ableitwerte ($RA > 10^{11}$ Ohm) nicht in Räumen verwendet werden kann, zu deren Funktionsprinzipien es gehört, daß der Bodenbelag bestimmte elektrische Ableitwerte aufweisen muß, wie beispielsweise Operationsräume und Computerräume. Bei derartigen Anwendungen ist es bekannt, daß der elektrische Ableitwiderstand des Linoleum-Bodenbelags durch Zusatz von elektrisch leitfähigen Füllstoffen, wie z. B. Spezialrußen und Metallpulvern, herabgesetzt werden kann. Dies hat jedoch den Nachteil, daß die Gebrauchseigenschaften durch den jeweiligen Zusatz verschlechtert werden. Weiterhin sind die farblichen Gestaltungsmöglichkeiten sehr eingeschränkt.

DE 34 16 573 C2 (DLW AG) beschreibt daher leitfähige, antistatisch ausgerüstete Linoleumbahnen, welche durch einen Zusatz von Derivaten des Imidazolins, Imidazols oder Morpholins elektrisch leitfähig gemacht worden sind. Diese Zusätze werden in Mengen von bis zu 15 Gew.-% der Linoleumrezeptur zugegeben. Das gemäß DE 34 16 573 C2 zugesetzte Leitfähigkeitsmittel kann flüssig oder als flüssige Zubereitung der Linoleummischung zugegeben werden. Dickflüssige Mittel werden zwar zum Teil vom verwendeten Füllstoff wie Holzmehl oder Aluminiumhydroxid und Titandioxid aufgesogen. Trotzdem weist die Mischmasse eine andere rheologische Beschaffenheit auf als eine reguläre Linoleummischung ohne Zusatz des Leitfähigkeitsmittels. Mit anderen Worten schmiedet die so erhaltene Mischmasse stärker als eine normale "trockenere" Mischmasse. Durch das "Schmieren" sind daher die gewünschten Muster nur schwer zu erzielen. Aus diesem Grund kann mit den obengenannten Zusätzen auch leitfähig gemachte Linoleumbahnenware bisher nicht in Dicken von 2,0 mm angeboten werden, sondern lediglich in 2,5 mm oder dicker.

Weiterhin ergibt sich das Problem, daß man trotz dieses Flüssigkeitszusatzes von Leitfähigkeitsmitteln zur Mischmasse akzeptable Reifezeiten erzielen will. Dazu können unter anderem Radikalstarter als Reifebeschleuniger eingesetzt werden. Aufgrund der Eigenart einiger dieser Radikalstarter können dabei aber unter thermischer Belastung deutliche Geruchsbelästigungen an den Maschinen sowie im fertigen Linoleum auftreten, was aus bekannten Gründen unerwünscht ist.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine als Fußbodenbelag geeignete Linoleumbahn bereitzustellen, die einen niedrigen elektrischen Ableitwiderstand $RA (< 10^8 \text{ Ohm})$ aufweist, jedoch die vorgenannten Mängel des Standes der Technik vermeidet und ohne Zusatz von Radikalstartern akzeptable Reifezeiten für die Linoleum-Bodenbelagsbahnen erzielt.

Diese Aufgabe wird durch den in Anspruch 1 gekennzeichneten Gegenstand gelöst.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

Es hat sich nun im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, daß durch den Zusatz von Kieselgur zu der Linoleummischung die Mischmasse weniger schmierig ist und dadurch die rheologischen Eigenschaften deutlich verbessert werden

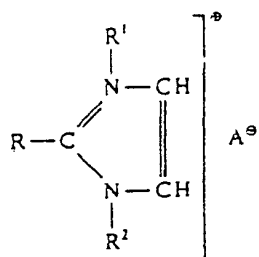
können. Durch den Zusatz von Kieselgur, wurde die Reifezeit der Bahnenware verkürzt und der Reifeprozeß in den Reifekammern während eines Zeitraums von ca. 1 Monat/4 Wochen erreicht. Die Verkürzung der Reifezeit gegenüber dem Stand der Technik beträgt im Mittel ca. 1 Woche, die absolute Reifezeit betrug jedoch bisher in Einzelfällen bis zu 7 Wochen und konnte durch Zusatz von Kieselgur auf ca. 4 Wochen reduziert werden.

Durch den Zusatz von Kieselgur kann die Zugabe von Radikalstartern entfallen, da bereits die zugegebene Kieselgur die Reifezeit hinlänglich verkürzt. Durch den Wegfall des Radikalstarters entfällt somit ebenfalls die Geruchsbelästigung bei der Produktion der Linoleumbahn, insbesondere beim Erwärmen der Mischung vor der Verarbeitung, sowie beim Kunden.

Die Erfindung betrifft daher einen elektrisch leitfähigen Bodenbelag auf Linoleumbasis mit einem Gehalt an einem die leitfähigen und antistatischen Eigenschaften des Belags verbessernden Zusatz. Der Belag enthält als Zusatz mindestens eine kationenaktive Verbindung mit einem quartären Stickstoffatom, vorzugsweise Derivate des Imidazols, Imidazolins oder Morpholins. Derartige Derivate sind an sich als Antistatika bekannt (vgl. DE 34 16 573 C2).

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind:

1. Imidazolderivate der Formel:



worin bedeuten:

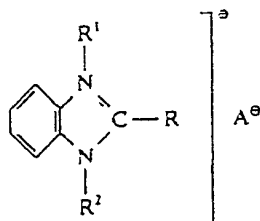
R einen aliphatischen Rest, insbesondere einen Alkylrest mit 6 bis 30 C-Atomen;

R¹ und R² Wasserstoffatome, Alkyl- oder Hydroxyalkylreste, insbesondere Alkyl- oder Hydroxyalkylreste mit 1–5 C-Atomen und

A⁻ ein Anion, wie sie für kationenaktive oberflächenaktive Verbindungen typisch sind.

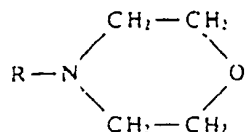
In typischer Weise kann R z. B. für einen Alkylrest mit 12–18 C-Atomen stehen, R¹ und R² sind Methyl- oder Ethylreste und A⁻ steht für einen Rest der Formel $^{-}OSO_3R^3$, in der R³ ein Alkylrest mit vorzugsweise 1–5 C-Atomen ist, oder für ein Halogenatom.

2. Benzimidazolderivate der Formel:



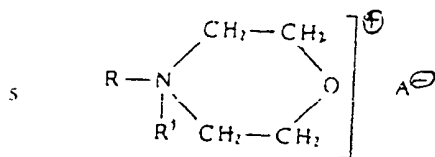
worin R, R¹, R² und A⁻ die bereits angegebene Bedeutung haben. In typischer Weise steht R für einen Rest der Formel $^{-}C_{17}H_{35}$, R¹ und R² sind Methylreste und A⁻ steht für ein Anion der Formel $^{-}OSO_3CH_3$.

3. Morpholinderivate der Formel:



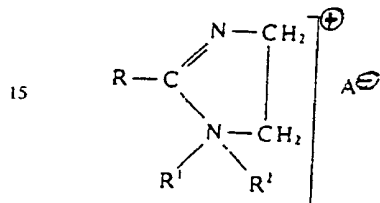
worin R für einen Alkylrest mit 1–30, vorzugsweise 6–30 C-Atomen steht.

4. Quartäre Morpholinderivate der Formel:



in der R, R¹ und A⁻ die bereits angegebene Bedeutung haben.

5. Imidazolderivate der Formel:



worin R, R¹, R² und A⁻ die bereits angegebene Bedeutung haben. In typischer Weise steht R beispielsweise für einen Alkylrest mit 12–18 C-Atomen, R¹ ist ein Methylrest, R² ein Rest der Formel –C₂H₄OH und A⁻ steht für ein Chloridion.

Die Einsatzmenge der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen oder Verbindungsgemische richtet sich nach der Rezeptur für die entsprechende Linoleumqualität und nach dem Zeitpunkt der Zugabe.

Das Einarbeiten des erfindungsgemäßen antistatischen Wirkstoffes erfolgt vorzugsweise zum frühestmöglichen Zeitpunkt, um eine homogene Verteilung des antistatischen Wirkstoffes zu erzielen. Die Zusatzmenge des erfindungsgemäßen antistatischen Wirkstoffes liegt hier vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des antistatischen Wirkstoffes.

Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, daß ein Linoleum-Bodenbelag mit der gewünschten elektrischen Leitfähigkeit (Ableitwiderstand RA von < 10⁸ Ohm) auf folgende Weise erhältlich ist:

Es werden wie bisher Mischmassen aus den für Linoleum-Bodenbeläge benötigten Komponenten hergestellt. Dabei werden zusätzlich noch 0,5 bis 30 Gew.-% Kieselgur, mit den anderen trockenen Füllstoffen in die Linoleummasse zudosiert. Das zudosierte Leitfähigkeitsmittel (Derivat des Imidazols, Imidazolins oder Morpholins) wird während des Mischvorgangs von den Füllstoffen aufgesogen, insbesondere vom Kieselgur, so daß die Mischmasse weniger schmierig ist. Auf die Zugabe von Radikalstarter wurde ganz verzichtet. Der Bodenbelag hatte einen elektrischen Ableitwiderstand RA von < 10⁸ Ohm. Die Reifezeit der Linoleumbahn verkürzte sich um ca. 1 Woche. Erfindungsgemäß kann Bahnware mit einer Dicke von 2,0 mm und einer standardisierten Musterung erzielt werden.

Der erfindungsgemäße Bodenbelag besteht aus mindestens einer einschichtigen Bahn, die auf ein Trägermaterial, z. B. Jute aufgebracht ist. Der Bodenbelag kann aber auch aus zweischichtigen oder mehrschichtigen Bahnen bestehen, die auf ein Trägermaterial aufgebracht sind.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Linoleumbahn eine Unterschicht aus Korkment.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung bei dem sogenannten Korklinoleum wird als Füllstoff Korkgranulat verwendet.

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Sorptionsmittel handelt es sich um Kieselgur (oft auch als Kieselerde bezeichnet). Der SiO₂-Gehalt beträgt 71–93%. Die eingesetzte Kieselgur gehört zu den natürlichen Kieselguren (Süß- und Salzwasser) und kann sowohl die geblühten (kalzinieren) Typen als auch die einfach getrockneten Typen umfassen. Hinsichtlich der Saugeigenschaften hat das erfindungsgemäße Kieselgur eine Ölabsorption von 125 bis 230 Gew.-%, die Wasserabsorption schwankt je nach Typ zwischen 150 bis 280 Gew.-%.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Kieselgurtype, bestehend aus natürlichen Salzwasser-Diatomeenerden mit einem SiO₂-Gehalt von 74% und einer BET-Oberfläche von 50,7 m²/g verwendet. Die Ölabsorption dieser spezifischen Kieselgurtype beträgt 125 Gew.-%, die Wasserabsorption 150 Gew.-%.

Da es sich bei Kieselgur um ein Naturprodukt handelt, sind die Schwankungen relativ groß, je nach Fundstätte sowie Grad und Art der Aufreinigung.

Die Erfindung wird nun im folgenden mit Hilfe der nachstehenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Es wird eine leitfähige unifarbene Linoleum-Mischmasse hergestellt, indem zunächst alle trockenen Zutaten in einem Pulvermischer homogen gemischt werden. Dieses Prämix besteht aus organischen Füllstoffen wie Holzmehl und Korkmehl in einer Menge von 31 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischmasse. Als anorganische Füllstoffe werden Pigmente, überwiegend Titandioxid, in einer Menge von 13 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischmasse, sowie sonstige Füllstoffe wie Aluminiumhydroxid zu 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischmasse, zugesetzt. Außerdem wurde erfindungsgemäß zu diesem Prämix 3 Gew.-% Kieselgur (SiO₂-Gehalt 74%, BET-Oberfläche 50,7 m²/g) bezogen auf die gesamte Mischmasse, zugesetzt (wichtig ist dabei, daß das Kieselgur vorgelegt wird, bevor das flüssige Leitfähigkeitsmittel zudosiert wird). Dieses Prämix wird zusammen mit dem flüssigen Leitfähigkeitsmittel (6 Gew.-%) und dem Linoleumzement (35 Gew.-%), bezogen auf die Mischmasse, verknetet. Diese Mischmasse wurde mittels eines Walzwerks zu einer Linoleumbahn gewalzt und anschließend mittels eines Kalanders auf ein Trägermaterial, hier eine

einschichtige Linoleumbahn aus Jute, gepreßt. Anschließend wurde die Bahn in einer Reifekammer in üblicher Weise während einer Zeit von ca. 4 Wochen zum fertigen Bodenbelag gereift/getrocknet.

Der Bodenbelag weist einen elektrischen Ableitwiderstand von $RA\ 3,2 \times 10^7\ \Omega$, gemessen nach DIN 51935, auf.

Der erfindungsgemäß hergestellte Bodenbelag zeigte die gewünschte marmorierte Struktur, die noch sichtbar blieb. Die Dicke der Ware betrug 2 mm.

5

Beispiel 2

Es wurde eine Linoleumbahn hergestellt aus:

10

(a) (Beispiel-Rezeptur für Korkment)

36 Gew.-% Zement

10 Gew.-% Holzmehl

10 Gew.-% Scrapmehl (feingemahlenes, gereiftes Linoleum)

30 Gew.-% Korkmehl

8 Gew.-% Leitfähigkeitsmittel

4,5 Gew.-% Kieselgur

1,5 Gew.-% Pigmente

Ableitwiderstand: $5 \times 10^6\ \Omega$

Reifezeit: 10 Tage

Dicke: 3,5 mm

oder

(b) 30 Gew.-% Zement

5 Gew.-% Holzmehl

25 Gew.-% Scrapmehl

30 Gew.-% Korkmehl

6 Gew.-% Leitfähigkeitsmittel

3 Gew.-% Kieselgur

1 Gew.-% Pigmente

Leitfähigkeit: $2 \times 10^7\ \Omega$

Reifezeit: 7 Tage

Dicke: 3,2 mm.

15

20

25

30

Beispiel 3

35

Es wurde eine Linoleumbahn hergestellt aus:

(Beispiel-Rezeptur für Korklinoleum)

34 Gew.-% Zement

11 Gew.-% Holzmehl

12 Gew.-% Korkmehl

17 Gew.-% Aluminiumhydroxid

15 Gew.-% Pigmente (überwiegend Titandioxid)

2 Gew.-% sonstige Pigmente

3 Gew.-% Kieselgur

8 Gew.-% Leitfähigkeitsmittel

Ableitwiderstand: $3 \times 10^7\ \Omega$

Reifezeit: 28 Tage

Dicke: 3,2 mm.

40

45

50

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähiger Bodenbelag auf Linoleumbasis mit einem Gehalt an einem die leitfähigen und antistatischen Eigenschaften des Belags verbessernden Zusatz mindestens eines Derivats des Imidazols, Imidazolins, Benzinimidazols oder Morpholins, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Belag zusätzlich zu den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln und Zusätzen Kieselgur enthält.
2. Bodenbelag nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Belag als Zusatz mindestens eine kationenaktive Verbindung mit einem quartären Stickstoffatom mindestens eines Derivats des Imidazols, Imidazolins oder Benzinimidazols enthält.
3. Bodenbelag nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Belag 0,5 bis 30 Gew.-% Kieselgur, bezogen auf das Gewicht der Linoleum-Mischmasse, enthält.
4. Bodenbelag nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Belag 3 bis 5 Gew.-% Kieselgur, bezogen auf das Gewicht der Linoleum-Mischmasse, enthält.
5. Bodenbelag nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselgur einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 70%, eine Ölabsorption von mindestens 100 Gew.-% und eine Wasserabsorption von mindestens 125 Gew.-% aufweist.
6. Bodenbelag nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Bodenbelag einen elektrischen Ableitwiderstand RA von $< 10^8\ \Omega$ aufweist.

55

60

65

7. Bodenbelag nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der die leitfähigen Eigenschaften verbessernde Zusatz in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-% im Belag enthalten ist, bezogen auf das Gewicht der Linoleum-Mischmasse.

5 8. Bodenbelag nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Bodenbelag aus mindestens einer einschichtigen Bahn besteht.

9. Bodenbelag nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er auf ein Trägermaterial aufgebracht ist.

10. Bodenbelag nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der zur Herstellung des Belags verwendeten Linoleum-Mischmasse kein Radikalstarter eingesetzt wird.

10 11. Bodenbelag nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Unterschicht aus Korkment aufweist.

12. Bodenbelag nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bodenbelagshahn als Füllstoff Korkgranulat enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65